TITULAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA

Titulação

Procedimento analítico, no qual a quantidade desconhecida de um composto é determinada através da reação deste com um reagente padrão ou padronizado.

Titulante e titulado

Titulante: reagente ou solução, cuja concentração é conhecida.

Titulado: composto ou solução, cuja concentração é desconhecida.

Titulação volumétrica

Quando em uma titulação o volume de solução é monitorado (uso de bureta, por exemplo) o procedimento é chamado de volumetria.

Ponto estequiométrico e final

O ponto estequiométrico, de equivalência ou final teórico de uma titulação é aquele calculado com base na estequiometria da reação envolvida na titulação (volume exato em que a substância a ser determinada vai ser titulada). Não pode ser determinado experimentalmente.

O ponto final de uma titulação é aquele determinado experimentalmente (visível).

Erro da titulação

A diferença entre os volumes do ponto de equivalência (V_{eq}) e do ponto final (V_{fi}) é o ERRO DE TITULAÇÃO (E_t).

$$E_t = V_{eq} - V_{fi}$$

Requisitos de uma reação empregada em uma titulação

✓Reação simples e com estequiometria conhecida

✓Reação rápida

✓Apresentar mudanças químicas ou físicas (pH, temperatura, condutividade), principalmente no ponto de equivalência

Determinação do ponto final

- Indicadores Visuais

Causam mudança de cor próximo ao ponto de equivalência.

- Métodos Instrumentais

Respondem a certas propriedades da solução que muda de características durante a titulação. Ex: Medida de pH, condutividade, potencial, corrente, temperatura, etc.

Classificação das reações empregadas em titulação

- Neutralização:

$H_3O^+ + OH^- \leftrightarrows 2H_2O$

- Formação de complexos:

$Y^{4-} + Ca^{2+} \leftrightarrows CaY^{2-}$

(EDTA)

- Precipitação:

$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrows AgCl_{(s)}$

- Oxidação-redução:

$Fe^{2+} + Ce^{4+} \leftrightarrows Fe^{3+} + Ce^{3+}$

Padrão primário

É um composto com pureza suficiente para permitir a preparação de uma solução padrão mediante a pesagem direta da quantidade de substância seguida pela diluição até um volume definido de solução. (REFERÊNCIA)

Ex: biftalato de potássio

Requisitos de um padrão primário

- ❖alta pureza
- ❖estabilidade ao ar
- ❖ausência de água de hidratação
- ❖composição não deve variar com umidade
- ❖disponível, custo acessível
- ❖solubilidade no meio de titulação
- ❖alta massa molar: erro relativo associado a pesagens é minimizado

Padrão secundário

É um composto que permite preparar uma solução titulante, porém sua concentração é determinada através da comparação (padronização) contra um padrão primário.

Ex: $NaOH$

Solução padrão

A solução cuja a concentração é conhecida com exatidão.

Ideal:

- Deve ser suficientemente estável de modo a ser necessário apenas determinar sua concentração uma única vez.
- Reage rapidamente com o analito de modo a minimizar o tempo requerido entre as adições de reagente.
- Reage completamente com o analito de modo a ter um ponto final satisfatório.

Tipos de titulação

Direta

O padrão é colocado na bureta e adicionado ao titulado no erlenmeyer.

Indireta

O reagente a ser titulado é gerado na solução.

Pelo resto ou retorno

Um excesso de reagente é adicionado e posteriormente titulado.

Titulação de padronização

Em uma titulação de padronização a concentração de uma solução é padronizada através da titulação contra um padrão primário.

Ex: Padronização de solução de NaOH com Biftalato de potássio

Volumetria de neutralização

Determinação de espécies ácidas ou básicas através de reação de neutralização com uma solução padrão. A solução resultante contém o sal correspondente.

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

ou

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Princípio

Envolve titulações de espécies ácidas com soluções alcalinas (ALCALMETRIA) e titulações de espécies básicas com soluções ácidas (ACIDIMETRIA).

O ponto final destas titulações é sinalizado com auxílio de indicadores ácido-base.

A maneira como varia o pH no curso da titulação, particularmente em torno do ponto de equivalência é importante porque os indicadores possuem uma ZONA DE TRANSIÇÃO PRÓPRIA.

Na volumetria de neutralização, a concentração crítica variável é a $[H_3O^+]$, e portanto teremos um gráfico de pH x volume do padrão.

Volumetria de neutralização

O titulante geralmente é uma base forte ou um ácido forte.

Exemplos:

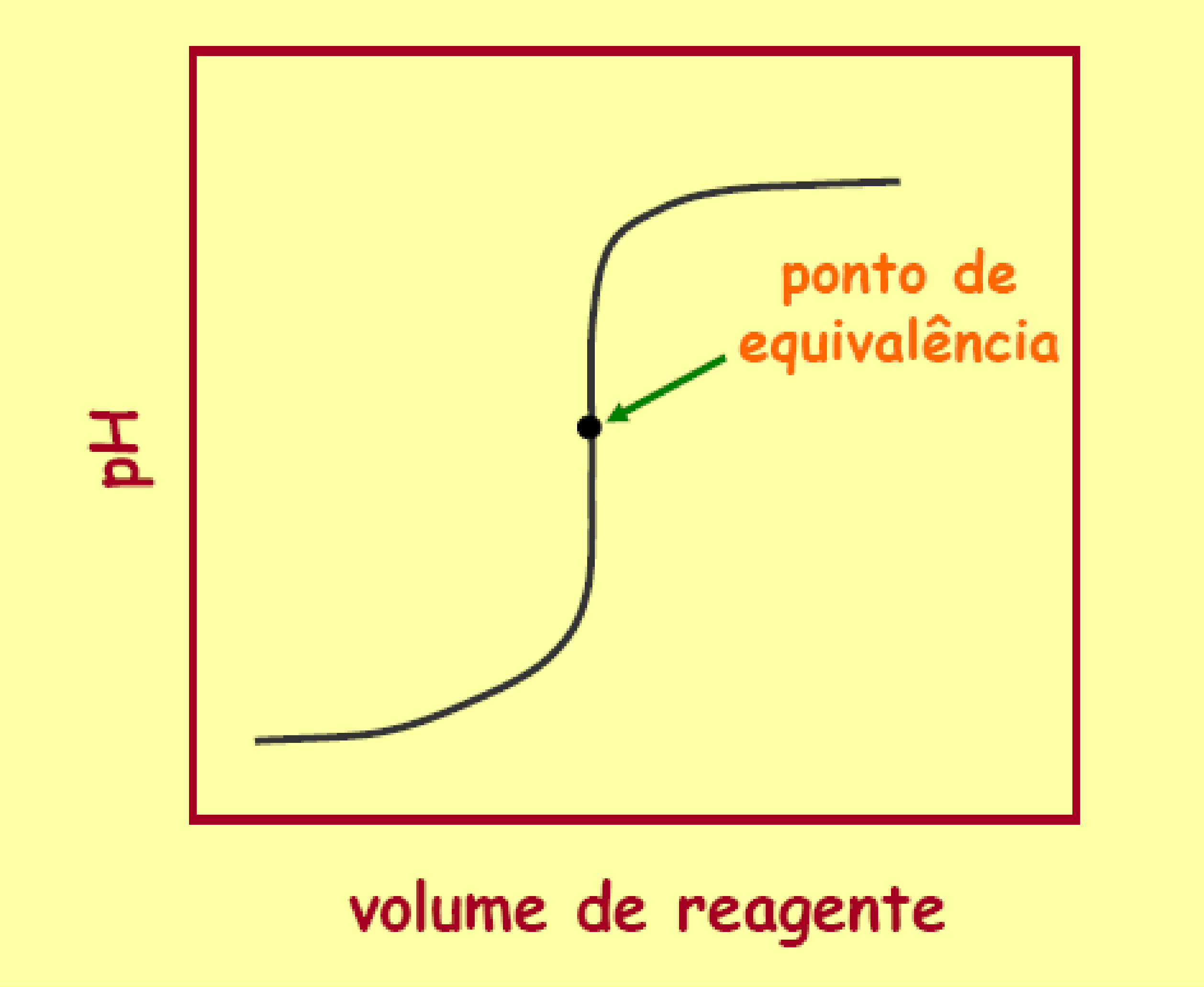
Base Forte: NaOH ou KOH

Ácido Forte: HCl, H_2SO_4, $HClO_4$

Obs: HNO_3 é raramente utilizado devido ao seu elevado poder oxidante

Curva de titulação

Esboço de uma curva de titulação de um ácido



Volumetria de neutralização

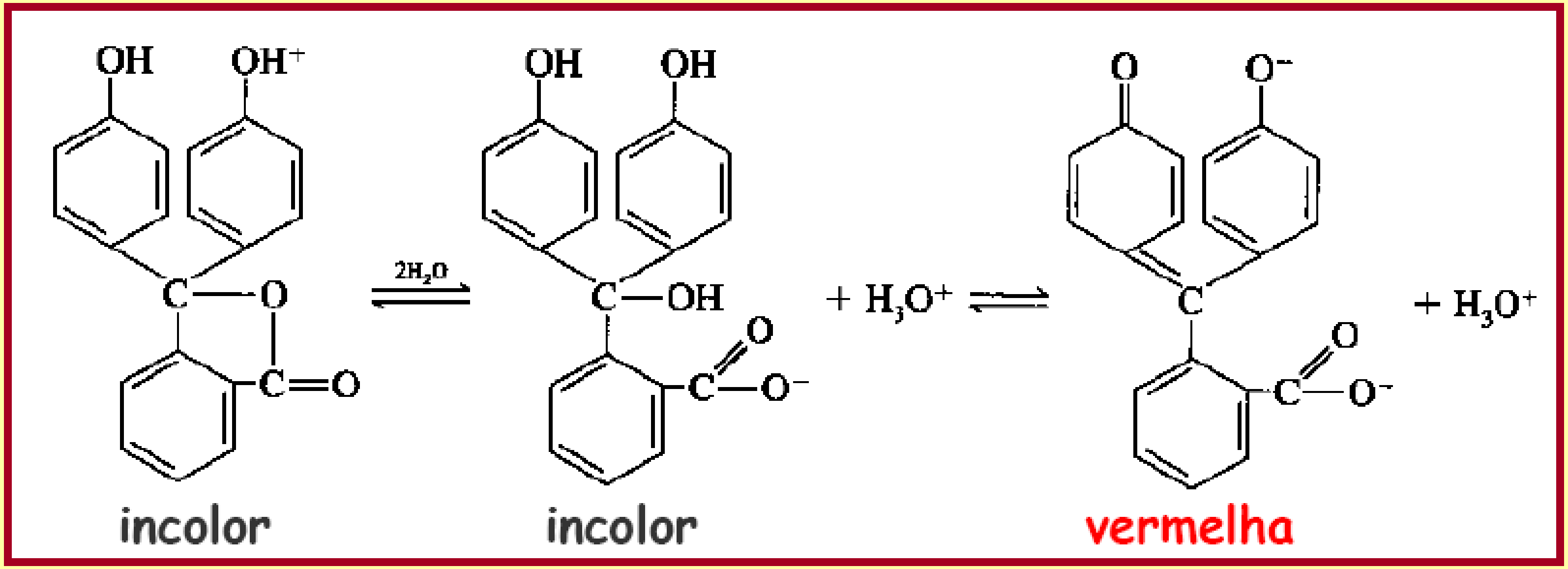
O ponto final da titulação é obtido com o auxílio de indicadores visuais (ácido-base) ou por métodos instrumentais (potenciometria, condutometria, etc.).

Indicadores Ácido-Base:

Ácidos ou bases orgânicas fracos que mudam de cor de acordo com o seu grau de dissociação (pH do meio).

Indicadores ácido-base

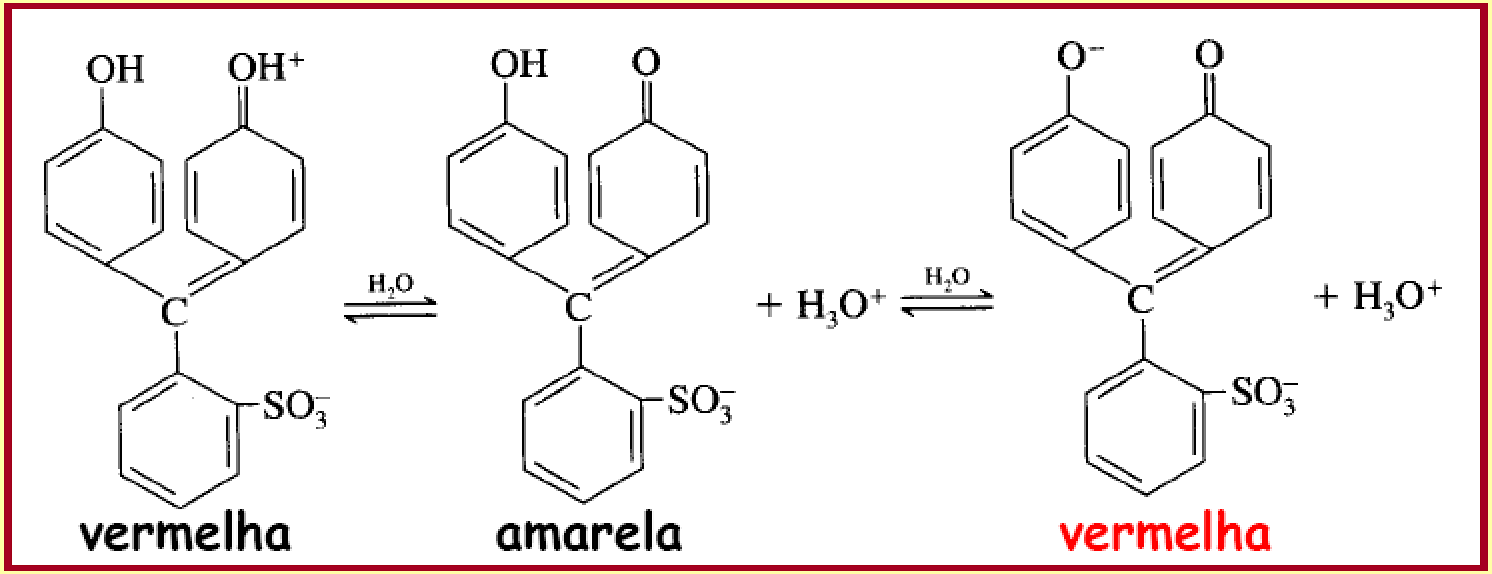
FENOLFTALEÍNA



faixa de viragem: 8,3-10,0

Indicadores ácido-base

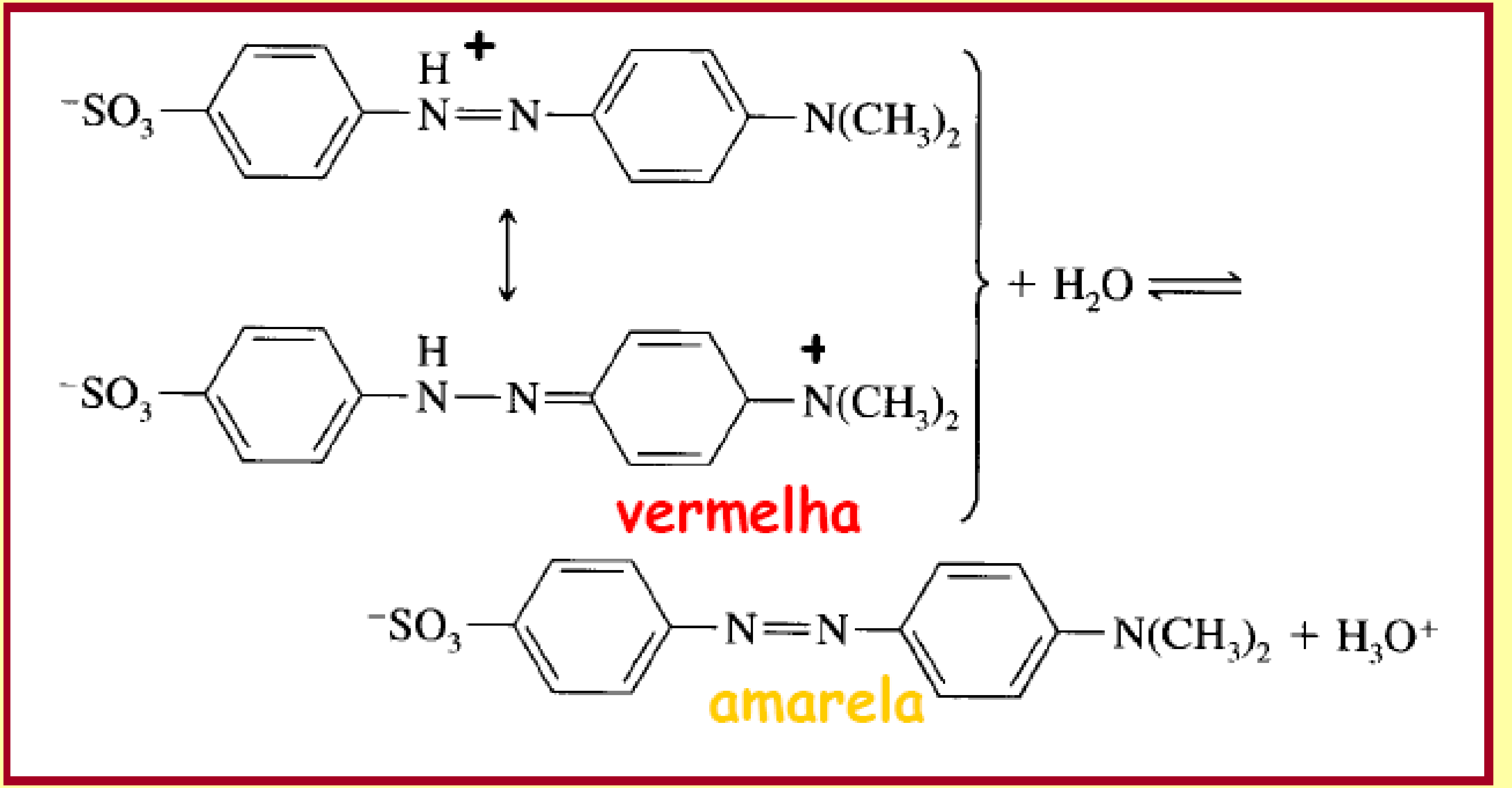
VERMELHO DE FENOL



faixa de viragem: 6,8-8,4

Indicadores ácido-base

ALARANJADO DE METILA



faixa de viragem: 2,9-4,6

Indicadores ácido-base

O equilíbrio entre a forma ácida In_A e a forma básica In_B pode ser expresso como:

$$In_A \leftrightarrows H^+ + In_B$$

E a constante de equilíbrio como:

$$\frac{a_{H^+} a_{InB}}{a_{InA}} = K_{In}$$

$$\frac{[In_A]}{[In_B]} = \frac{a_{H^+}\gamma_{InB}}{K_{In}\gamma_{InA}}$$

$$pH = -\log a_{H+} = pK_{In} + \log\frac{[In_B]}{[In_A]} + \log\frac{\gamma_{InB}}{\gamma_{InA}}$$

$$pH = pK'_{In} + \log\frac{[In_B]}{[In_A]}$$

Indicadores ácido-base

Faixa de viragem:

$$\frac{[In_A]}{[In_B]} > 10 \Rightarrow pH = pK'_{In} - 1$$

$$\frac{[In_B]}{[In_A]} > 10 \Rightarrow pH = pK'_{In} + 1$$

$$pH = pK'_{In} \pm 1$$

Curva de titulação

Gráfico de pH em função da porcentagem de ácido neutralizado (ou o número de mL da base adicionada).

Ácido forte neutralizado por base forte

Haverá 3 regiões na curva de titulação. O cálculo divide-se em 4 etapas distintas:

1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas ácido forte e água, sendo o pH determinado pela dissociação do ácido forte.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de ácido forte que ainda não reagiu com a base adicionada mais o sal neutro formado pela reação. O pH é determinado pelo ácido forte que permanece na solução.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação da água.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de base a solução inicial de ácido. O pH é determinado pelo excesso de OH^- proveniente da base forte.

Exemplo

Titulação de 100,0 mL de HCl 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol L^{-1}.

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

$$n^o mol\ NaOH = n^o mol\ HCl$$

$$0{,}100 x V_{NaOH} = 0{,}100 x 100$$

$$V_{NaOH} = 100 mL$$

1ª etapa:antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico inicial.

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 1,00$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido clorídrico que não reagiu com o NaOH.

V_{NaOH} = 1,00 mL ⇒ nº mol NaOH = 0,100 x 0,00100 = 0,000100 mol

	$HCl_{(aq)}$	+ $NaOH_{(aq)}$	⇌ $NaCl_{(aq)}$	+ $H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,000100	-	-
Final	0,0099	0,000100	0,000100	0,000100

Volume final = V_{HCl} + V_{NaOH} = 100,0 + 1,00 = 101,0 mL

$[H_3O^+]$ = 0,0099 / 0,1010 = 0,098 mol L^{-1} ⇒ pH = 1,01

e para V_{NaOH} = 50,00 mL?

3ª etapa: no P.E.

Nesta região o pH é dado pela dissociação da H_2O.

V_{NaOH} = 100,00 mL $\Rightarrow$ nº mol NaOH = 0,100 x 0,100 = 0,0100 mol

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaCl_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,0100	-	-
Final	-	-	0,0100	0,0100

Volume final =200,0 mL

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,00$$

4ª etapa: após o P.E.

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH^- proveniente do NaOH.

V_{NaOH} = 102,00 mL ⇒ nº mol NaOH = 0,100 x 0,120 = 0,01020 mol

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

	$HCl_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaCl_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01020	-	-
Final	-	0,00020	0,0100	0,0100

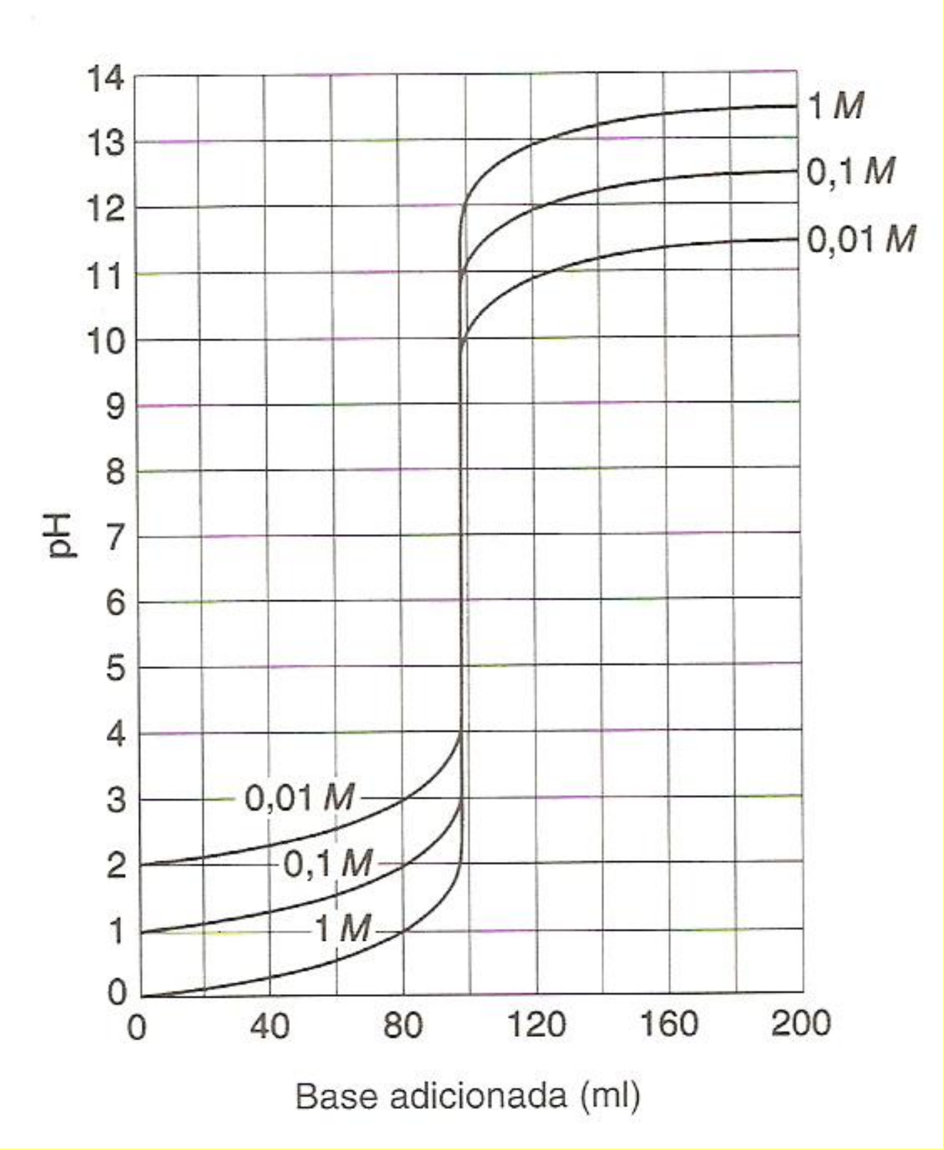
Volume final = 202,0 mL

$$[OH^-] = \frac{0,0020}{0,2020} = 9,90x10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

$$pOH = 3,0$$

$$pH = 11,0$$

Curva de titulação



Exemplo

Titulação de 100,0 mL de H_2SO_4 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de KOH 0,100 mol L^{-1}.

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $H_2SO_{4(aq)} + 2KOH_{(aq)} \rightleftharpoons K_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$
2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

$$n^o mol\, KOH = 2xn^o mol\, H_2SO_4$$

$$0,100xV_{KOH} = 2x0,100x100$$

$$V_{KOH} = 200mL$$

1ª etapa:antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido sulfúrico inicial.

$$H_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,200) = 0,70$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região o pH é dado pela concentração de ácido sulfúrico que não reagiu com o KOH.

V_{KOH} = 10,00 mL $\Rightarrow$ nº mol KOH = 0,100 x 0,00100 = 0,00100 mol

	$H_2SO_{4(aq)}$	+ $2KOH_{(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$K_2SO_{4(aq)}$	+ $2H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,00100	-	-
Final	0,0095	-	0,000500	0,00100

Volume final = V_{HCl} + V_{NaOH} = 100,0 + 10,00 = 110,0 mL

$[H_3O^+]$ = 2 x (0,0095 / 0,1100) = 0,173 mol L^{-1} $\Rightarrow$ pH = 0,76

e para V_{KOH} = 50,00 mL?

3ª etapa: no P.E.

Nesta região o pH é dado pela dissociação da H_2O.

V_{KOH} = 200,00 mL $\Rightarrow$ nº mol KOH = 0,100 x 0,200 = 0,0200 mol

	$H_2SO_{4(aq)}$ +	$2KOH_{(aq)} \rightleftharpoons$	$K_2SO_{4(aq)}$ +	$2H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,0200	-	-
Final	-	-	0,0100	0,0200

Volume final = 300,0 mL

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7,00$$

4ª etapa: após o P.E.

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH^- proveniente do KOH.

V_{KOH} = 210,00 mL ⇒ nº mol KOH = 0,100 x 0,210 = 0,0210 mol

$$H_2SO_{4(aq)} + 2KOH_{(aq)} \rightleftharpoons K_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

	$H_2SO_{4(aq)}$	$2KOH_{(aq)}$	$K_2SO_{4(aq)}$	$2H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,0210	-	-
Final	-	0,0010	0,0100	0,0200

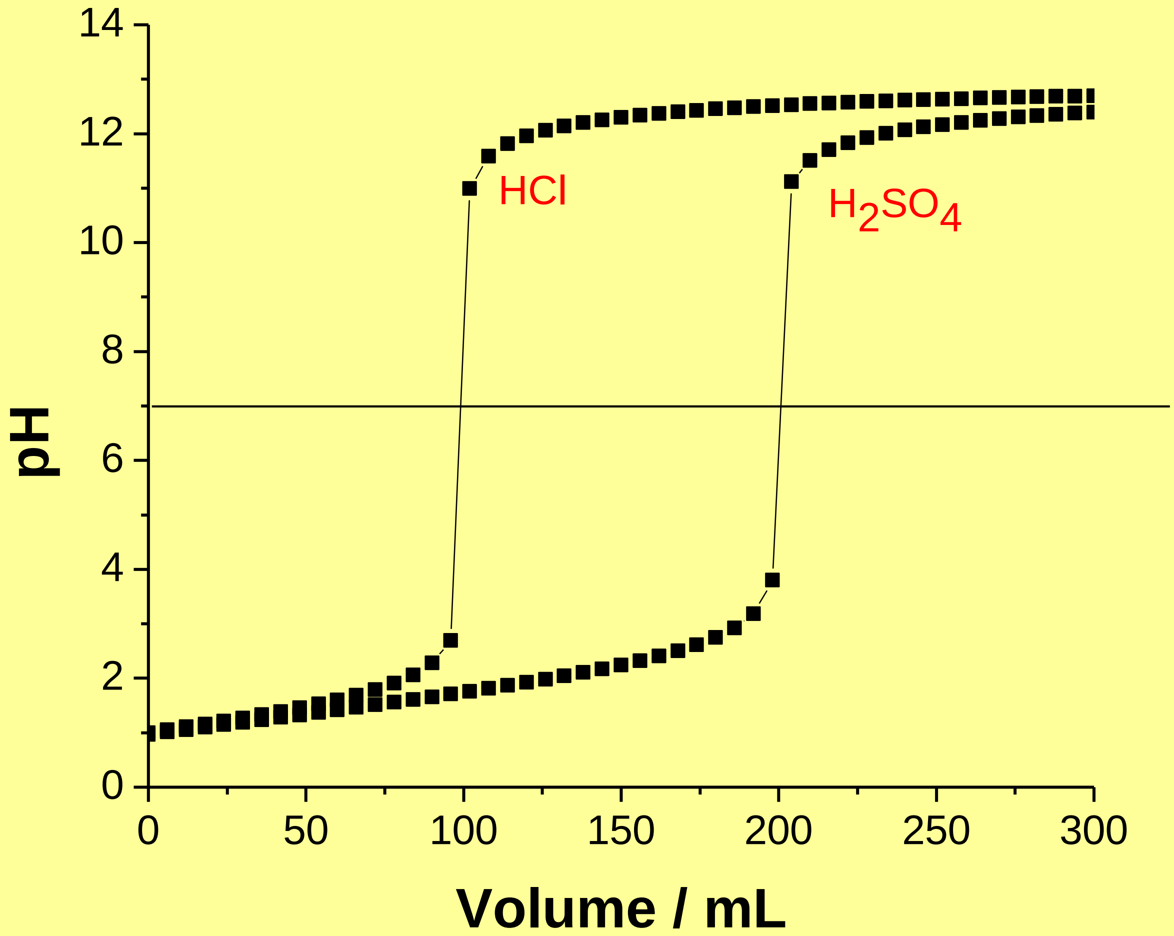
Volume final = 310,0 mL

$$[OH^-] = \frac{0,0010}{0,210} = 4,80x10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

$$pOH = 2,32$$

$$pH = 11,68$$

Curva de titulação



Ácido fraco neutralizado por base forte

Formação de uma solução tampão.

1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas ácido fraco e água, sendo o pH determinado pela dissociação do ácido fraco.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de ácido fraco com o sal formado pela reação do ácido com a base forte. O pH é determinado pela solução tampão formada.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de base adicionada é suficiente para reagir com todo o ácido presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação do sal formado pela reação de um ácido fraco com base forte.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de base a solução inicial de ácido. O pH é determinado pelo excesso de OH^- proveniente da base forte.

Exemplo

Titulação de 100,0 mL de ácido acético 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de NaOH 0,100 mol L^{-1}. $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida? $HAc_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaAc_{(aq)} + H_2O_{(l)}$
2. Qual o volume de NaOH necessário para atingir o P.E.?

$$n^o mol\, NaOH = n^o mol\, HAc$$

$$0,100 x V_{NaOH} = 0,100 x 100$$

$$V_{NaOH} = 100 mL$$

1ª etapa:antes do início da titulação

Nesta região o pH é dado pelo grau de dissociação do ácido acético inicial.

	$HAc_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ $\rightleftharpoons$	$H_3O^+_{(aq)}$ +	$Ac^-_{(aq)}$
Início	0,100	-	-	-
Equilíbrio	0,100 - x	-	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}33x10^{-3}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 2{,}88$$

2ª etapa: antes de atingir o P.E.

Nesta região a solução resultante é uma mistura de ácido acético que restou sem reagir e acetato de sódio formado pela reação. Desta forma o problema resume-se em calcular o pH de uma solução tampão.

V_{NaOH} = 10,00 mL $\Rightarrow$ nº mol NaOH = 0,100 x 0,0100 = 0,00100 mol

$$HAc_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaAc_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

	$HAc_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaAc_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01000	-	-
Final	0,00900	-	0,00100	0,00100

Volume final = 110,00 mL

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}62x10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 3{,}79$$

3ª etapa: no P.E.

O cálculo de pH beste ponto de titulação consiste na determinação do pH de um sal formado por um ácido fraco e uma base forte ⇒ Hidrólise de sal

V_{NaOH} = 100,0 mL ⇒ nº mol NaOH = 0,100 x 0,100 = 0,0100 mol

$$HAc_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaAc_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

	$HAc_{(aq)}$	$NaOH_{(aq)}$	$NaAc_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01000	-	-
Final	-	-	0,0100	0,0100

$$Ac^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons OH^-_{(aq)} + HAc_{(aq)}$$

	$Ac^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$	$OH^-_{(aq)}$	$HAc_{(aq)}$
Início	0,050	-	-	-
Equilíbrio	0,050-x	-	x	x

Volume final = 200,0 mL

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]} \Longrightarrow [OH^-] = 5,27x10^{-6}\ mol\,L^{-1}$$

$$pOH = 5,28$$
$$pH = 8,72$$

4ª etapa: após o P.E.:

Nesta região o pH é dado pelo excesso de OH^- proveniente do NaOH.

V_{NaOH} = 100,1 mL $\Rightarrow$ no mol NaOH = 0,100 x 0,1001 = 0,01001 mol

	$HAc_{(aq)}$ +	$NaOH_{(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$NaAc_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
Início	0,0100	-	-	-
Adicionado	-	0,01001	-	-
Final	-	0,00001	0,0100	0,0100

Volume final = 200,1 mL

$$[OH^-] = 4{,}998x10^{-5}\,mol\,L^{-1}$$

$$pOH = 4{,}30$$

$$pH = 9{,}70$$

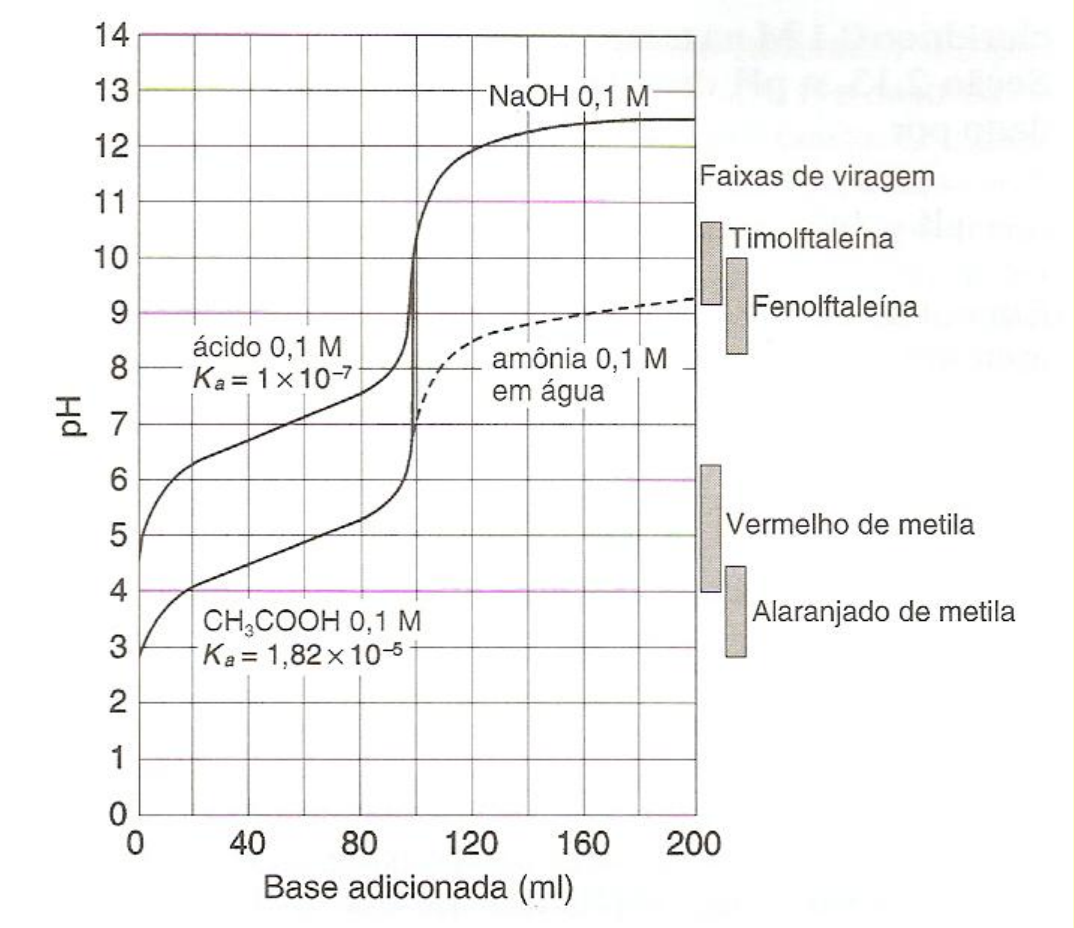
Considerando a hidrólise do sal $\Rightarrow$

$$[OH^-] = 5{,}52x10^{-5}\,mol\,L^{-1}$$

$$pOH = 4{,}26$$

$$pH = 9{,}74$$

Curva de titulação



Base fraca neutralizada por ácido forte

Formação de uma solução tampão.

1ª etapa - antes do início da titulação: a solução contém apenas base fraca e água, sendo o pH determinado pela dissociação da base fraca.

2ª etapa - antes de atingir o P.E.: nesta região haverá uma mistura de base fraca com o sal formado pela reação do ácido com o ácido forte forte. O pH é determinado pela solução tampão formada.

3ª etapa - No P.E.: nesta região a quantidade de ácido adicionada é suficiente para reagir com toda a base presente na solução produzindo água. O pH é determinado pela dissociação do sal formado pela reação de um a base fraca com ácido forte.

4ª etapa – Após o P.E.: nesta região haverá adição de excesso de ácido a solução inicial de base. O pH é determinado pelo excesso de H_3O^+ proveniente do ácido forte.

Exercício

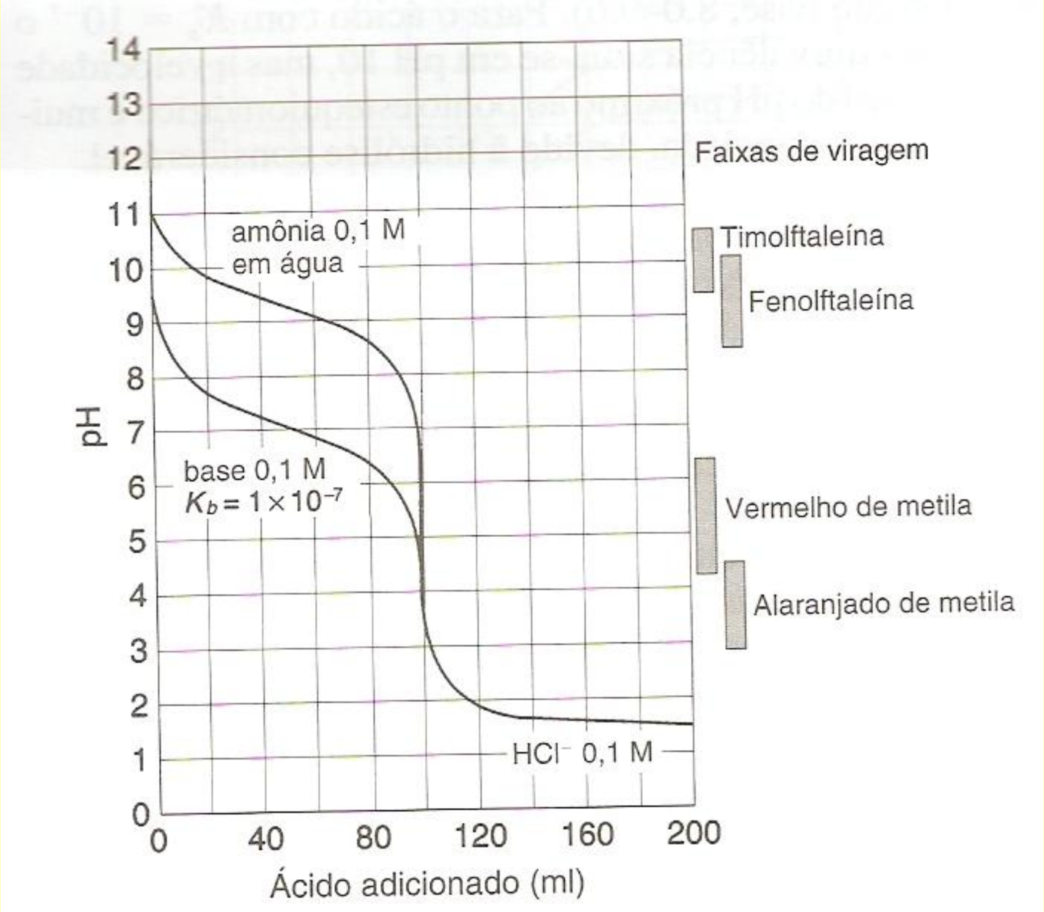
Titulação de 100,0 mL de hidróxido de amônio 0,100 mol L^{-1} com uma solução padrão de HCl 0,100 mol L^{-1}. $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

Questões iniciais:

1. Qual a reação envolvida?

2. Qual o volume de HCl necessário para atingir o P.E.?

Curva de titulação



Ácido fraco neutralizado por base fraca

•Característica importante: mudança gradual do pH próximo ao P.E., que aliás ocorre ao longo de toda curva de neutralização.

•Não há mudança brusca de pH e, por isso, não se consegue um ponto final nítido com indicadores simples.

•Às vezes, é possível encontrar um indicador misto adequado com mudança de cor nítida em um intervalo de pH muito estreito.

Ácido poliprótico neutralizado por base forte

- A forma da curva de titulação depende da magnitude relativa das várias constantes de dissociação (ou seja, pode exibir 2 ou mais pontos finais).

- Se $K_{a1} / K_{a2} > 10^3 \rightarrow$ o tratamento dos cálculos pode ser feito como para os ácidos monopróticos.

- Supondo um ácido diprótico H_2A com constante de dissociação $K_{a1} = 1{,}00 \times 10^{-3}$ e $K_{a2} = 1{,}00 \times 10^{-7}$.

Região A – pH inicial: pH pode ser dado pela contribuição do [H_3O^+] proveniente da primeira dissociação.

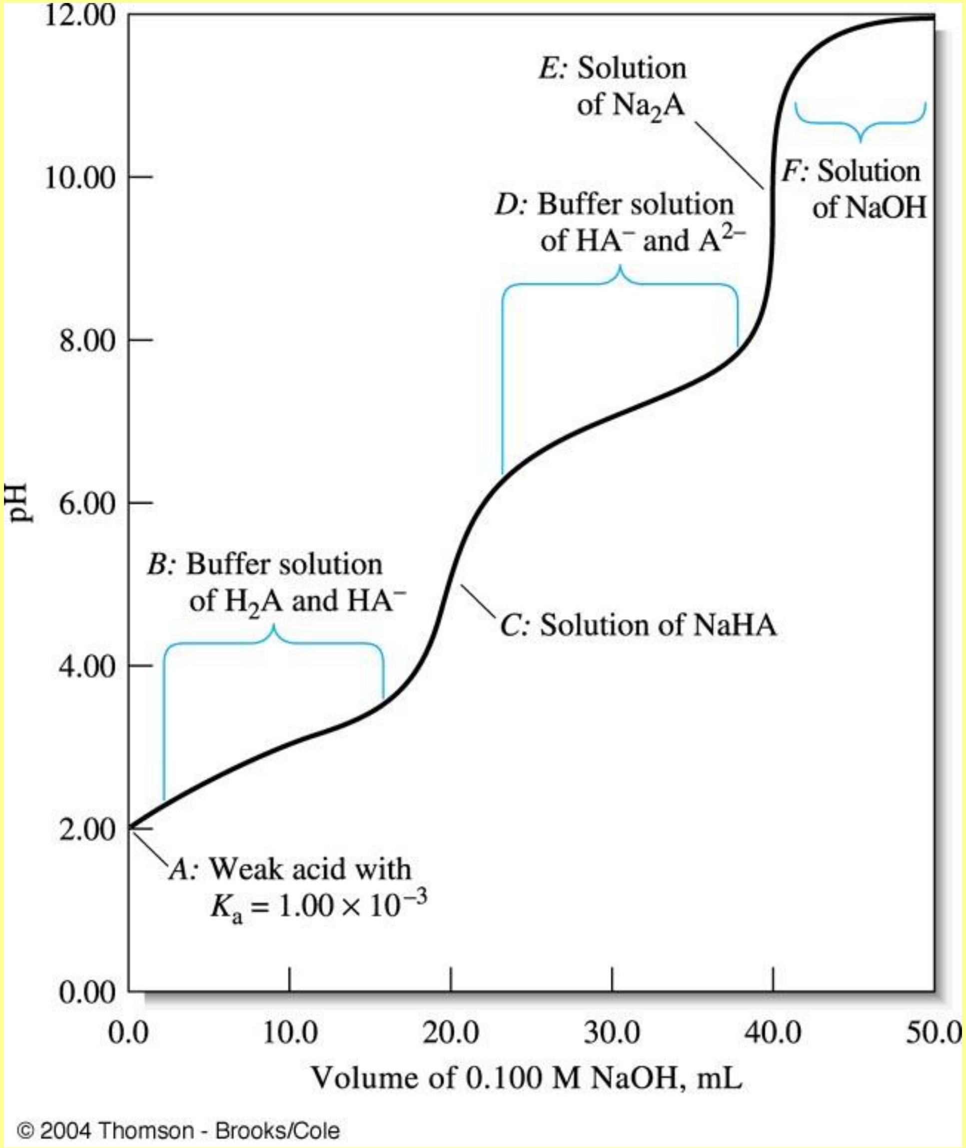
Região B – 1ª região tamponada: consiste de H_2A e sua base conjugada NaHA.

Região C – 1º P.E.: formação de um sal ácido.

Região D – 2ª região tamponada: consiste de HA^- e sua base conjugada Na_2A.

Região E – 2º P.E.: consiste de uma base conjugada de ácido fraco com uma constante de dissociação K_{a2}.

Região F - Após 2º P.E.: excesso de OH^-.



Exemplo

Construir uma curva de titulação de 25,00 mL de ácido maleico, HOOC-CH=CH-COOH, 0,1000 mol L^{-1} com NaOH 0,1000 mol L^{-1}.

$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a1} = 1,3 \times 10^{-2}$$

$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a2} = 5,9 \times 10^{-7}$$

$K_{a1} / K_{a2} > 10^3$

pH inicial

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,1000 - [H_3O^+]} = 1,3x10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 3,01x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 1,52$$

1ª região tamponada

A adição de 5,00 mL de base resulta na formação de uma tampão do ácido fraco H_2M e sua base conjugada HM^-. Considerando a formação de M^{2-} desprezível:

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{5,00x0,1000}{30,00} = 1,67x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$c_{H_2M} = \frac{25,00x0,1000 - 5,00x0,1000}{30,00} = 6,67x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

Desprezível

$$[HM^-] = c_{NaHM} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = c_{H_2M} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]} = 1,3x10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 1,81x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 1,74$$

Logo antes do 1º P.E.

A $[H_2M]$ é tão pequena que se torna comparável à $[M^{2-}]$ e o segundo equilíbrio precisa também ser considerado.

$V_{adicionado}$ = 24,90 mL

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{24,90x0,1000}{49,90} = 4,99x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$c_{H_2M} = \frac{25,00x0,1000 - 24,90x0,1000}{49,90} = 2,00x10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

$$BM: c_{H_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

$$BC: [H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

$[Na^+] \rightarrow c_{NaHM}$; $[OH^-] \rightarrow$ desprezível

$$c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] - [H_3O^+]$$

$$c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] - c_{H_2M}$$

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + [M^{2-}] - [H_2M]$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HM^-]}{[H_2M]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]}$$

$$[H_3O^+] = c_{H_2M} + \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}} = 1{,}014x10^{-4}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 3{,}99$$

No 1º P.E.

$$c_{NaHM} \approx [HM^-] = \frac{25,00x0,1000}{50,00} = 5,00x10^{-2}\ mol\ L^{-1}$$

$$BM: c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}]$$

$$BC: [H_3O^+] + c_{NaHM} = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] + [OH^-] + [H_2M]$$

$$[HM^-] \approx c_{HM^-}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}} = 7,80x10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 4,11$$

pH = ½ (pK_{a1}+pK_{a2})

Logo após o 1º P.E.

$V_{adicionado}$ = 25,01 mL

Nessa região, a solução é constituída basicamente por HM^- com algum M^{2-} formado.

$$c_{HM^-} = \frac{n_{NaHMform} - (n_{NaOHadic} - n_{NaHMform})}{V_{total}} = 0,04997\, mol\, L^{-1}$$

$$c_{M^{2+}} = \frac{(n_{NaOHadic} - n_{NaHMform})}{V_{total}} = 1,996x10^{-5}\, mol\, L^{-1}$$

$$BM : c_{Na_2M} + c_{NaHM} = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] = 0,49999\, mol\, L^{-1}$$

$$BC : [H_3O^+] + [Na^+] = [HM^-] + 2[M^{2-}] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] + [Na^+] = 2[M^{2-}] + [OH^-] - [H_2M] - [M^{2-}]$$

$$[H_3O^+] = [M^{2-}] - [H_2M] - [Na^+] + [OH^-]$$

$[M^{2-}] \rightarrow \dfrac{K_{a2}[HM^-]}{[H_3O^+]}$

$[H_2M] \rightarrow \dfrac{[H_3O^+][HM^-]}{K_{a1}}$

$[Na^+] \rightarrow \dfrac{(n_{NaOHadic} - n_{NaHMform})}{V_{total}}$

$[OH^-] \rightarrow$ desprezível

$$[H_3O^+] = 7{,}40x10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

$$pH = 4{,}13$$

2ª região tamponada

A adição de 25,50 mL de base resulta na formação de uma tampão do ácido fraco HM^- e sua base conjugada M^{2-}.

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} \approx \frac{(n_{NaOHadic} - n_{Na_2Mform})}{V_{total}}$$

$$[HM^-] \approx c_{NaHM} \approx \frac{n_{Na_2Mform} - (n_{NaOHadic} - n_{Na_2Mform})}{V_{total}}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][M^{2-}]}{[HM^-]}$$

$$[H_3O^+] = 2{,}89x10^{-5}\, mol\, L^{-1}$$

$$pH = 4{,}54$$

Pouco antes do 2º P.E.

$V_{adicionado}$ = 49,90 mL

Nessa região, a razão M^{2-}/HM^{-} torna-se grande e a equação para os tampões simples não se aplica mais.

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^{-} + OH^{-}$$

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} \approx \frac{(n_{NaOHadic} - n_{Na_2Mform})}{V_{total}}$$

$$[HM^{-}] \approx c_{NaHM} \approx \frac{n_{Na_2Mform} - (n_{NaOHadic} - n_{Na_2Mform})}{V_{total}}$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^{-}][HM^{-}]}{[M^{2-}]} = \frac{[OH^{-}](c_{HM^{-}} - [OH^{-}])}{c_{M^{2-}} - [OH^{-}]}$$

$$pH = 8{,}61$$

No 2º P.E.

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^{-} + OH^{-}$$

$$[M^{2-}] \approx c_{Na_2M} \approx \frac{(n_{NaOHadic} - n_{Na_2Mform})}{V_{total}}$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]}$$

$$[OH^-] \approx [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = c_{Na_2M} - [OH^-]$$

$$pH = 9{,}38$$

Logo após o 2º P.E.

$V_{adicionado}$ = 50,01 mL

$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HM^{-} + OH^{-}$$

$$c_{M^{2-}} \approx \frac{n_{M^{2-}}\ produzido}{V_{total}}$$

$$[OH^-]_{excesso} = [OH^-]_{adicionado} - [OH^-]_{reagiu}$$

$$[M^{2-}] = c_{M^{2-}} - [HM^-]$$

$$[OH^-] = [OH^-]_{excesso} + [HM^-]$$

$$pH = 10{,}14$$

Após o 2º P.E.

$V_{adicionado}$ = 51,00 mL

Nessa região, o pH é dado pelo excesso de OH^-.

$$[OH^-]_{excesso} = [OH^-]_{adicionado} - [OH^-]_{reagiu}$$

$$pH = 11{,}12$$

Curva de titulação para 25,00 mL de ácido maleico

